

Faculté des sciences
LMD (ST- SM- SNVI)

Support de cours
Chimie 2

CHAPITRE I – Notions générales de la thermodynamique

Enseignant : Dr. Ramdane BENAZOUZ

(Mise à jour : 28/2/2009)

A la mémoire du Dr Hocine Challal

Université M'hamed Bougara- BOUMERDES

- 2009 -

Chapitre 1 : Généralités

1-Notions fondamentales

L'étude des transformations des corps macroscopiques sur le plan dynamique et énergétique relève d'un aspect scientifique qui est la thermodynamique. Cette partie s'intéresse principalement à l'obtention du travail à partir de la chaleur. Comme elle suit de près le sens des transformations entre le système étudié et le milieu extérieur et même à l'intérieur du système. L'évolution du système est repérée à partir du changement dans les paramètres d'état (V , T , P et nombre de moles, n).

- ◆ **Système** : l'ensemble des corps illimités (moteur, réacteur chimique, usine, un organisme vivant....).
- ◆ **Milieu extérieur** : c'est le reste de l'univers.
- ◆ **Système ouvert** : celui qui permet le transfert de matière
- ◆ **Système isolé** : c'est le cas où il n'y a ni contact mécanique ni thermique avec le milieu extérieur ($\delta Q=0$, $dn = 0$).
- ◆ **Système fermé (clos)**: c'est le cas où il n'y a que l'échange thermique qui peut avoir lieu. Le système est donc protégé par une paroi non isolante thermiquement. L'échange de matière n'est pas possible ($dn = 0$).
- ◆ **Travail** : on observe du travail à chaque fois qu'il y a déplacement d'un objet dans le milieu extérieur. Le système peut recevoir comme il peut donner du travail.
- ◆ **L'énergie** est la capacité d'effectuer un travail
- ◆ **La chaleur** est un transfert d'énergie sous forme d'une différence de température.
- ◆ **Grandeur intensive** peut changer sans toucher à la quantité intrinsèque (pression, température, densité...).
- ◆ **Grandeur extensive** c'est une grandeur qui a la propriété colligative ; elle varie selon la quantité (volume, masse, énergie...). La masse par exemple évolue par la somme de ses constituants.*
- ◆ **Paramètres d'état** : ce sont des paramètres qui définissent l'état du système. On parle d'une transformation à chaque fois qu'un des paramètres au moins change (T, P, V, n). Deux paramètres suffisent pour définir l'état d'un système, soit par exemple (V, P), (V, T) ou (P, T).
- ◆ **Fonction d'état** : une grandeur qui ne dépend de la nature de l'évolution thermodynamique mais uniquement de l'état du système. Soit par exemple le volume dans le cas d'un système clos ($dn = 0$), le volume ne varie que sous l'effet de la température et de la pression, $V = V(T, P)$. Dans ce cas, le volume est considéré comme fonction d'état. En terme mathématique elle s'écrit sous forme d'une différentielle totale ou exacte.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

Elle est une différentielle exacte ou totale si les dérivées secondes sont égales

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

Si on l'applique à une mole de gaz parfait, $PV = RT$ et $V = RT/P$

Les dérivées du volume par rapport à P et V et les dérivées secondes permettent de montrer que le volume est une différentielle totale.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2} ; \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} ; \quad \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P^2}$$

En définitive, on conclue que le volume est une fonction d'état.

Convention des signes :

La convention internationale est unanime sur la procédure suivante :

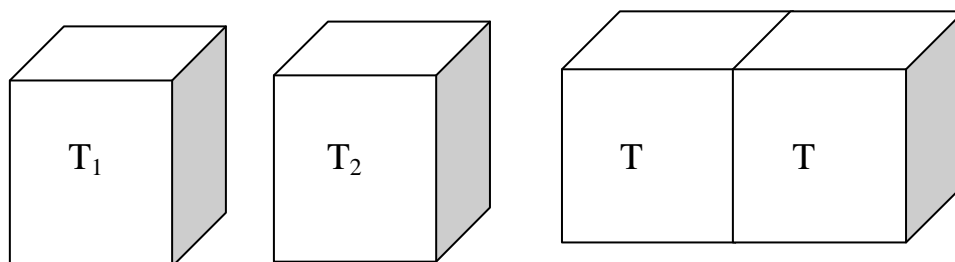
Tout ce qui est reçu est positif

Tout ce qui est perdu est négatif

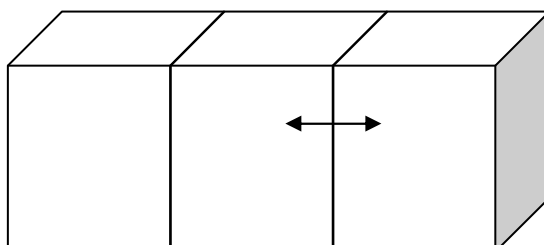
Le travail et la chaleur sont considérés positifs lorsque le système les produit en faveur du milieu extérieur. Négatifs par contre, quand celui-ci les reçoit.

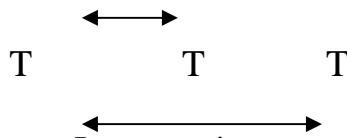
2- Température et thermométrie

Equilibre thermique : deux corps mis en contact physique pris à deux températures différentes finissent par avoir une température commune dite température d'équilibre.



Principe zéro de la thermodynamique : un corps A est en équilibre thermique avec un corps B qui est à son tour en équilibre avec un corps C, alors A est en équilibre thermique avec le corps C.





Température : La température est un paramètre qui explique l'état physique d'un corps quelconque. Il exprime l'agitation des molécules, atomes ou ions dans un corps donné.

Thermométrie : elle consiste à mesurer le degré d'agitation des particules au moyen d'un corps, d'état physique solide ou liquide, dit thermomètre de conception technologique appropriée. La matière thermométrique est une matière dont la grandeur mesurable peut être une longueur ou un volume, une tension, une force électromotrice ou une résistance.

Le thermomètre est un instrument constitué de la matière thermométrique et d'une échelle de lecture. Sa fonction est la mesure de la température du corps étudié mis en équilibre avec celui-ci. On distingue différents types d'instruments : les thermomètres classiques, les thermomètres électroniques, les thermocouples... Les thermomètres classiques (t° atteinte 200°C environ) utilisent une matière dilatable (mercure, alcool...). Le thermomètre à résistance (t° atteinte 800°C environ) se base sur la mesure de la valeur d'une résistance électrique. Enfin les thermocouples présentent une tension entre deux bornes d'électrodes métalliques (t° limite 2000°C environ).

Echelle thermométrique : Les auteurs se sont penchés sur deux phénomènes physiques qui sont la congélation et l'ébullition.

Pour Kelvin et Celcius, ils se sont référés à l'eau pure. Le mélange eau-glace représente le 0° et son ébullition correspond à 100°C . L'échelle à 100 graduation est donc établie, dite aussi échelle centésimale. Alors que chez Kelvin, ces points d'équilibre correspondent à 273,15 et 373,15 K à la pression atmosphérique. Le 0°K correspond à $-273,15^\circ\text{C}$.

Fahrenheit a fixé son échelle par rapport à la solution saturée de sel (NaCl).

$0^\circ\text{F} = -17,8^\circ\text{C}$ (correspondant à la congélation de cette solution)

$212^\circ\text{F} = +100^\circ\text{C}$

Relations de conversion :

$$T(\text{K}) = 273,15 + T(^{\circ}\text{C})$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 32 + \frac{9}{5} T(^{\circ}\text{C})$$

$$T(\text{K}) = \frac{5}{9}[T(^{\circ}\text{F}) + 459,67] \quad \text{ou} \quad T(\text{K}) = \frac{5}{9}T(^{\circ}\text{F}) + 255,37$$

3-Gaz parfaits

3-1 Définition

Un gaz est dit parfait s'il est placé dans les conditions de g.p. qui se manifestent par la basse pression et une température ordinaire. A basse pression les forces de Van der Waals sont absentes ce qui laisse supposer que la forme des atomes et molécules est sphérique.

3-2 lois des gaz parfaits

- loi de Boyle Mariotte

A la température constante, pour une masse donnée, le produit P.V reste constant.

$$P.V = \text{cte}$$

Quand le gaz est pris entre 2 états, l'équation s'écrit sous la forme

$$P_1.V_1 = P_2.V_2$$

-loi de Gay Lussac

Sous l'effet de la température le gaz se dilate, son volume augmente selon la relation :

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad \text{où } \alpha = [1/V (\partial V / \partial T)], V_0 \text{ est le volume à } 0^\circ\text{C}$$

α coefficient de dilatation thermique à pression constante

P(atm)	V(lg ⁻¹)	PV(l.atm)
1,000	0,69981	0,69981
0,750	0,93328	0,69981
0,500	1,40027	0,70013

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{cte} \quad 2^{\text{e}} \text{ loi de Gay Lussac}$$

La pression évolue en relation linéaire avec la température quand le volume est invariable. Par analogie à la relation d'augmentation de volume, on écrit :

$$P = P_0(1 + \beta t)$$

Le rapport de la pression à la température reste constant

3-3 Equation d'état des gaz parfaits

Dans les conditions normales de pression et de température et du volume ($P = 1 \text{ atm}$, $\theta = 0^\circ\text{C}$, $V = 22,4 \text{ l}$).

En combinant les relations de Boyle Mariotte et de Gay Lussac on aboutit à la relation

$$PV/T = \text{cte}$$

Pour une mole de gaz parfait, cette constante est dite constante universelle des gaz parfaits.

$$PV/nT = R$$

Calcul des valeurs de R dans différentes unités

- P en atm et V en litre

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1.22,4}{273,15} = 0,082 \text{ l.atm.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- P en Pa et V en m³

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1.1,013.10^5.22,4.10^{-3}}{273,15} = 8,3 \text{ joule.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$R = 82 \text{ ml.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$R = 82 \text{ cm}^3.\text{atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

3-4 Equation d'état des gaz réels

A cause du comportement imparfait des gaz dû aux forces de Van Der Waals, forme des atomes, formes des molécules l'équation d'état des g.p s'est avérée incapable de répondre au cas réel des gaz. En effet les paramètres d'état doivent être considérés dans leurs états réels. Des corrections ont été envisagées sur le volume et la pression.

$$(P + a n^2/V)(V - nb) = nRT \quad \text{équation de Van Der Waals}$$

A et b sont les coefficients de Van Der Waals et n le nombre de moles

3-5 Mélange des GP, loi de Dalton

Pour un mélange de gaz supposé parfait ayant le nombre de moles total n où $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k$

La loi des gaz parfaits appliquée à ce mélange s'écrit :

$$PV = nRT \text{ et } P = nRT/V \text{ ou } P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k)RT/V$$

Cette équation se présente sous la forme explicite suivante :

$$P = n_1 RT/V + n_2 RT/V + n_3 RT/V + \dots + n_k RT/V$$

Les termes qui composent cette pression ne sont que des formes de pression

Qu'on appelle pressions partielles du gaz.

$$P_i = n_i RT/V \text{ et } P = \sum P_i$$

Le rapport entre la pression partielle et la pression totale est la fraction molaire du gaz.

$$\frac{\frac{n_i RT}{V}}{\frac{\sum n_i RT}{V}} = \frac{n_i}{\sum n_i} = X_i \quad \text{ou} \quad \frac{P_i}{P} = X_i \quad \text{Loi de Dalton}$$

X_i est la fraction molaire du gaz.

Par analogie le volume partiel d'exprime en fonction de la fraction molaire.

$$\frac{\frac{n_i RT}{P}}{\frac{\sum n_i RT}{P}} = \frac{n_i}{\sum n_i} = X_i \quad \text{ou} \quad \frac{V_i}{V} = X_i \quad \text{loi d'Amagat}$$

Exemple :

Un mélange de gaz de compose de 0,150g de H_2 , 0,700g de N_2 et de 0,340g de NH_3 . Sachant que la pression totale est de 1 atm et la température de 27°C , calculer :

- la fraction molaire de chaque gaz
- la pression partielle de chaque gaz

c) le volume partiel et le volume total.

Solution :

$$M_{H_2} : 2g \quad n_{H_2} : 0,075$$

$$M_{N_2} : 28g \quad n_{H_2} : 0,025$$

$$M_{NH_3} : 17g \quad n_{H_2} : 0,2g$$

$$\frac{n_{H_2}}{\sum n} = X_{H_2} \quad \frac{n_{N_2}}{\sum n} = X_{N_2} \quad \frac{n_{NH_3}}{\sum n} = X_{NH_3}$$

$$\sum n = 0,12 \quad X_{H_2} = 0,625 \quad X_{N_2} = 0,208 \quad X_{NH_3} = 0,16$$

$$P_i = X_i P \quad (P=1 \text{ atm})$$

$$P_{H_2} = 0,625 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 0,208 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = 0,16 \text{ atm}$$

Volume partiel

$$V_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{P} = \frac{0,075 \cdot 0,082 \cdot 300}{1} = 1,82 \text{ l}$$

$$V_{N_2} = 0,59 \text{ l}$$

$$V_{NH_3} = 0,47 \text{ l}$$

$$V = 2,952 \text{ l}$$

Vérification

$$V^l = nRT/P = 2,952 \text{ l}$$

4-Travail et chaleur

4-1 Travail des forces de pression : transformation isotherme réversible et irréversible

♦ **Travail des forces de pression** : Le travail dans le sens mécanique est le résultat d'un déplacement (l) d'un corps sous l'effet d'une force extérieure (f).

$$W = f_{\text{ext}} \cdot l$$

La force qui s'applique sur une surface (S) est dite pression (P). Un déplacement sous l'influence de cette pression conduit à un travail dit travail de pression des forces extérieures.

$$f/S = P \Rightarrow W = P S \cdot l \quad \text{où le produit } S \cdot l = V$$

$$W = P \cdot V \quad \text{ou encore} \quad W = \int P dV$$

Par convention, on prend l'expression du travail comme négative afin de garder la convention des signes citée plus haut.

$$W = - \int P dV$$

♦ **Transformation réversible** : on appelle transformation réversible une transformation telle qu'à chaque stade de cette transformation le système soit dans un état infiniment voisin d'un état d'équilibre. Une transformation fait

intervenir des échanges de chaleur, du travail, de diverses énergies entre le système et le milieu extérieur. Pour qu'une transformation soit réversible il faut que chaque un de ces échanges soit réversible.

Exemple : la mise en contact direct d'une source de chaleur de température T_1 avec une autre source de chaleur T_2 . La température varie de T_1 à T_2 continuellement de sorte que l'équilibre est toujours établi.

Exemple2: le travail réversible dans le cas d'une compression par exemple d'un piston de P_1 à P_2 consiste à faire changer régulièrement la pression P_1 jusqu'à P_2 en maintenant la pression jusqu'à l'équilibre soit atteint. Autrement dit, la pression en tout point est voisine de la pression d'équilibre.

$$W = -nRT \int dV/V \quad P = nRT/V$$

$$W = -nRT \ln V_2/V_1$$

♦ **Transformation irréversible** : toute transformation qui n'est pas réversible est irréversible

Exemples :

- ♣ La mise en contact de T_1 avec T_2 (constante : thermostat)
- ♣ Cas d'une compression d'un piston par action de P_2 (au lieu de P_1)
- ♣ Cas d'élongation d'un fil par action de $F_2 = k x_2$

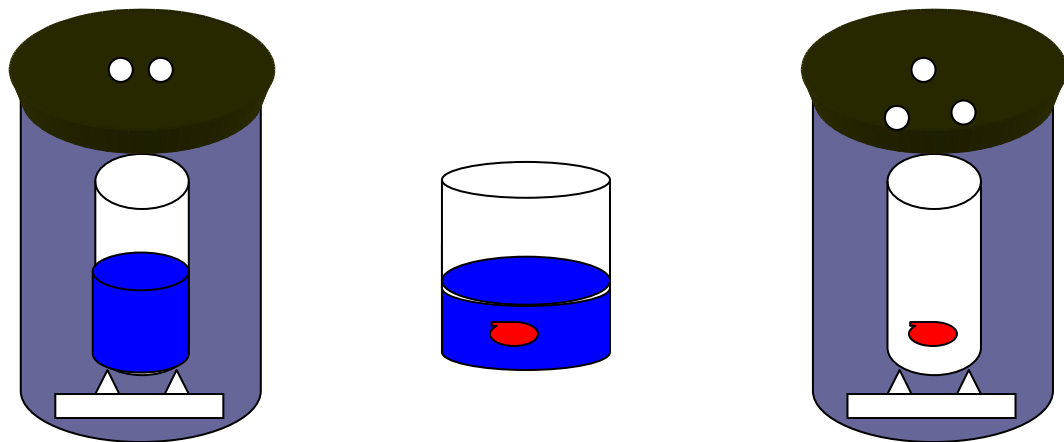
$$W = -P_2 \int dV, \quad W = -P_2 (V_2 - V_1)$$

4-2 Chaleur et calorimétrie

La chaleur qui étant l'énergie mise en jeu, exprimée par une différence de température, d'unité la calorie et le joule est la base de plusieurs transformations ainsi qu'à l'obtention du travail. La quantité de chaleur peut être déterminée par calorimétrie. Ainsi, l'évaluation de la chaleur de réaction et la détermination des capacités calorifiques des corps purs relèvent de cette partie de la thermodynamique.

• Le calorimètre

C'est un dispositif isolé dans lequel on effectue des transformations chimiques en vue de mesurer l'effet thermique. Le système est parfaitement calorifugé par une matière en polyuréthane. Le corps du calorimètre peut avoir une influence dans le bilan thermique que les substances s'échange entre elles à l'intérieure du calorimètre. En générale cette influence apparaît en tant que chaleur (Q_3) assimilée à une quantité d'eau de masse (m_3). La quantité de chaleur qui peut être recherchée est celle d'une réaction (formation, combustion..) de dissolution ou celle donnée par un corps pur, à pression ou à volume constants.



Le calorimètre est constitué par un corps extérieur dans lequel est placé un vase, un agitateur, un thermomètre ou un thermocouple. Le milieu réactionnel de volume constant est isolé par une matière adéquate.

Dans le dispositif on remarque trois parties essentielles :

- le corps du calorimètre
- le liquide contenu dans le vase
- le corps à étudier.

Il sert à mesurer la quantité de chaleur Q_v ou Q_p et également pour déduire la capacité calorifique des matériaux.

• Chaleur massique et Capacité calorifique molaire

Elle représente la chaleur échangée par la substance (matériau) pour un gradient de température de 1 degré. Elle peut être exprimée en terme de chaleur spécifique quand celle-ci est rapportée à l'unité de matière. Les expressions assez souvent employées sont la capacité calorifique massique et molaire ayant comme unités, unité d'énergie / gramme degré et unité d'énergie / mol degré.

Le degré utilisé ici n'a pas de signification précise du moment qu'il s'agit d'une différence de température.

$$C = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{Capacité calorifique massique}$$

La capacité calorifique de l'ensemble (eau + calorimètre) est :

$$C = (m_2 + m_3) c_{H_2O}$$

$$C = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T}$$

Capacité calorifique molaire

$$C_{H_2O} = 1 \text{ cal. gr}^{-1} \text{ degre}^{-1}$$

$$C_{\text{glace}} = 0,5 \text{ cal. gr}^{-1} \text{ degre}^{-1}$$

la somme étendue de tous les constituants donne la capacité calorifique

$$C = \sum mc \quad \text{en joule degre}^{-1}$$

Autrement dit la capacité calorifique est une grandeur moyenne entre la quantité de chaleur échangée pour une variation de température ΔT

$$C_{\text{moy}} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \text{ pour une quantité assez petite.}$$

• Le bilan thermique du calorimètre

Le calorimètre est un système isolé ne permet pas donc l'échange de chaleur avec l'extérieur.

$$\sum Q_i = 0$$

Si on considère 2 corps en contact dans le calorimètre, le bilan thermique pour ce système s'écrit

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$$

Où Q_1 est le premier corps (glace, métal.....)

Q_2 est le deuxième corps (en général l'eau)

Q_3 est le troisième corps (le corps du calorimètre)

L'ensemble atteint une température d'équilibre (T_e) ou température finale (T_f) qui est située entre les températures des corps 1 et 2. En effet un refroidissement du corps 2 et un échauffement du corps 1 sont observés.

$$(m_2 + m_3) c_{H_2O} (T_e - T_2) + (m_1 c_2 (T_e - T_2)) = 0$$

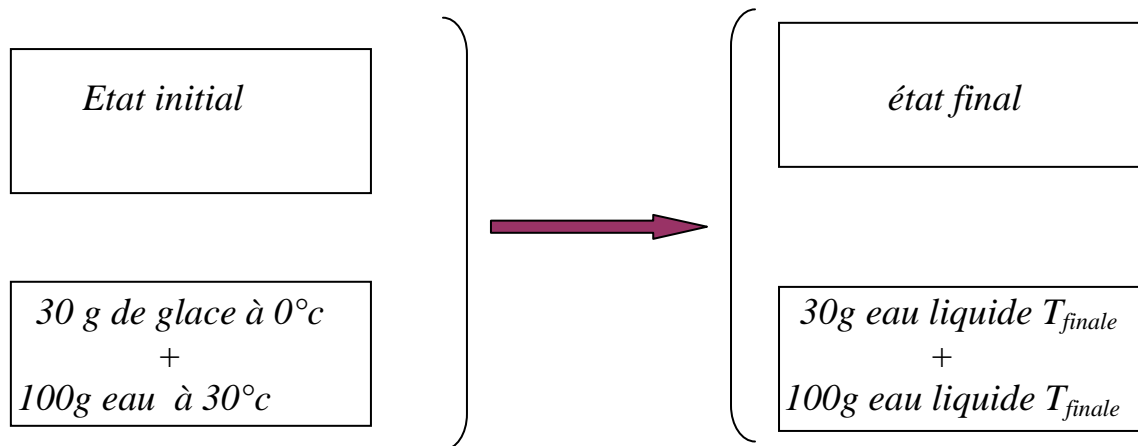
Exemple

♣ Dans un verre d'eau considéré comme adiabatique on introduit un morceau de glace de 30 g à 0°C dans 100g d'eau liquide à 30°C. Quelle est la température finale de l'eau ?

On donne $L_f(H_2O) = \Delta H_{fus}(H_2O) = 334 \text{ J/g}$

$$C = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (eau)}$$

$$C = 0,5 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (glace)}$$



Solution :

La chaleur dans le calorimètre se conserve (pas d'échange avec l'extérieur).

$$\sum Q_i = 0 \text{ (système isolé)}$$

$$Q = mC\Delta T$$

Soit Q_1 la chaleur apportée par la glace

Soit Q_2 la chaleur apportée par l'eau liquide

Soit Q_3 la chaleur apportée par le corps du calorimètre lui-même (négligée ici)

Soit Q_4 la chaleur de fusion de la glace

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0 \quad (Q_3 = 0)$$

$$m_1 C_{\text{glace}} \Delta T + m_2 C_{\text{eau}} \Delta T + Q_4 = 0$$

$$m_1 C_{\text{glace}} (T_f - T_1) + m_2 C_{\text{eau}} (T_f - T_2) = 0$$

$$30 \cdot 0,5 \cdot T_f - 30 \cdot 273,0,5 + 100 \cdot 1 \cdot T_f - 100 \cdot 1 \cdot 30 + 30 \cdot 334/4,18 = 0$$

$$115T_f - 4095 - 30300 + 2397 = 0$$

$$T_f = 278K \quad (\theta = 5^\circ\text{C})$$

